

Beschreibung

MP20 REG'D PCT/PTO 26 JUN 2006

Verbundkörper, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbundkörper aus einer Kombination des technischen Werkstoffs Polyoxymethylen mit direkt angeformten Funktionselementen aus einem oder mehreren thermoplastischen Polyamid-Elastomeren (TPE-A), deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Der technische Werkstoff Polyacetal, d.h. Polyoxymethylen (nachstehend aus als POM oder Polyacetal bezeichnet), hat ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und ist darüber hinaus im allgemeinen auch widerstandsfähig gegen alle üblichen Lösemittel und Kraftstoffe. Formteile aus Polyoxymethylen werden daher u.a. im Automobilbau, insbesondere auch in kraftstoffführenden Systemen eingesetzt.

Aufgrund der guten Festigkeit und Härte verbunden mit einer ausgezeichneten Rückstellelastizität finden Formteile aus Polyacetal in allen Bereichen des täglichen Lebens sehr häufig Anwendung für Schnapp-Verbindungen, insbesondere Clips.

Die ausgezeichneten Gleit-Reib-Eigenschaften begründen den Einsatz von Polyoxymethylen für viele bewegliche Teile, z.B. Getriebeteile, Umlenkrollen, Zahnräder oder Verstellhebel. Aufgrund der sehr guten mechanischen Beständigkeit und Resistenz gegen Chemikalien werden auch Gehäuse und Tastaturen aus Polyoxymethylen hergestellt.

POM weist aber bei Raumtemperatur einen niedrigen mechanischen Dämpfungsfaktor auf, was in einigen Anwendungsfällen den Einsatz von weichen Dämpfungselementen erforderlich macht. Beim Einbau von Formteilen aus Polyoxymethylen ist zudem oftmals an Verbindungsstellen eine Abdichtung erforderlich. Die hohe Oberflächenhärte von Formteilen aus POM und der niedrige Gleitreibungskoeffizient von POM können zu einem Verrutschen von aufliegenden Gegenständen führen und die Bedienungssicherheit beispielsweise von Schaltelementen und Bedienungselementen aus POM, einschränken.

BEST AVAILABLE COPY

Es werden andererseits auch immer öfter Kombinationen aus harten und weichen Werkstoffen eingesetzt, um die besonderen Eigenschaften dieser Werkstoffe miteinander zu kombinieren. Der harte Werkstoff soll dabei die Festigkeit der Bauteile bewirken, der weiche Werkstoff übernimmt aufgrund seiner elastischen Eigenschaften Funktionen zur Dichtung oder Vibrations- und Geräuschkämpfung oder bewirkt eine Veränderung der Oberflächenhaptik.

Wichtig bei diesen Anwendungen ist eine ausreichende Haftung zwischen der harten und weichen Komponente.

Bislang werden entweder Dichtungen und Dämpfungselemente separat bereitgestellt und üblicherweise in einem zusätzlichen Arbeitsschritt mechanisch verankert oder verklebt, was zusätzliche Arbeit und teilweise erhebliche Zusatzkosten verursacht. Eine neuere und wirtschaftlichere Methode ist der Mehrkomponentenspritzguss. Hierbei wird z.B. eine zweite Komponente auf eine vorgeformte erste Komponente aufgespritzt. Die erreichbare Haftung zwischen den beiden Komponenten ist für dieses Verfahren von großer Bedeutung. Im Mehrkomponentenspritzguss kann diese Haftung zwar in formschlüssigen Verbindungen durch Anbringen von Hinterschnitten oft noch verbessert werden. Jedoch ist eine gute Grundhaftung durch chemische Affinität zwischen den ausgewählten Komponenten oft Voraussetzung für deren Einsatz.

Allgemein bekannt sind z.B. nach dem Mehrkomponentenspritzguss hergestellte Kombinationen aus Polypropylen (PP) und Polyolefinelastomeren oder Styrol/Olefinelastomeren, Polybutylenterephthalat (PBT) mit Polyesterelastomeren oder Styrol/Olefinelastomeren. Auch Polyamide zeigen Haftung zu sehr vielen Weichkomponenten.

Thermoplastische Elastomere sollen mit Thermoplasten im Overmoulding-verfahren grundsätzlich kombinierbar sein, wobei z.B. Polyurethan-Elastomere (TPE-U) eine Haftung an POM aufweisen (Kunststoffe 84 (1994) S. 709 und Kunststoffe 86, (1996), S. 319). Für die Kombination POM mit TPE-A (Polyamid-Elastomer) geben

diese Schriften keine Haftung an. Gemäß diesen Übersichtsartikeln ist also bislang keine haftende Verbindung aus POM und TPE-A bekannt.

In der EP-A-818,294 werden Achsen oder Rollkörper mit speziellem Design beschrieben, welche Kombinationen von Verbunden aus einem ersten und zweiten thermoplastischen Material umfassen. Als mögliche Materialien sind unter anderem POM und thermoplastische Elastomere auf der Basis von Polyether-Block-Amiden aufgezählt. Die Herstellung der Verbunde kann durch adhäsiven, kohäsiven oder mechanischen Verbund erfolgen. Konkrete Beispiele für einen adhäsiven oder kohäsiven Verbund POM/TPE-A sind nicht aufgeführt. Aufgrund der problematischen Herstellung derartiger Verbunde muss in Anbetracht des Fehlens von konkreten Beispielen davon ausgegangen werden, dass diese Schrift keine adhäsiven bzw kohäsiven POM/TPE-A Verbunde offenbart.

Aus EP-A-816,043 sind Materialkombinationen aus harten thermoplastischen Kunststoffen, wie POM, und weichen thermoplastischen Kunststoffen bekannt. Dieses Dokument gibt keinen Hinweis auf eine haftende Verbindung zwischen POM und thermoplastischen Polyamid-Elastomeren.

Die WO-A-99/16,605 beschreibt Materialkombinationen POM / thermoplastisches Polyurethan-Elastomer. Thermoplastische Polyamid-Elastomere sind ebenfalls nicht erwähnt.

Aus der US-A-6,082,780 sind mit Thermoplast oder Elastomer umspritzte Rohre bekannt. Es werden unterschiedlichste Polymere für das Rohr bzw. für die Umhüllung offenbart. Als Material für das Rohr und/oder die Hülle sind unter anderem auch POM und thermoplastische Polyamid-Elastomere aufgezählt. Neben einer Reihe von Polymerkombinationen, für die haftende Verbunde zwischen den Materialien möglich sind offenbart dieses Dokument zahlreiche Kombinationen, die nicht zur Haftung führen. Aufgrund der problematischen Herstellung von Verbunden zwischen POM und thermoplastischen Elastomeren muss in Anbetracht des Fehlens von konkreten Beispielen davon ausgegangen werden, dass diese Schrift keine haftenden Verbunde POM/TPE-A offenbart.

In der WO 99/30,913 werden drehbewegliche Kunststoffrollen beschrieben. In diesem Dokument werden thermoplastische Polyamid-Elastomere nicht aber deren Kombinationen mit Polyoxymethylen offenbart.

Die DE-A-4,109,936 beschreibt innere Türgriffe. In diesem Dokument werden unter anderem Polyoxymethylen als „Hart-Kunststoff“ und unter anderem thermoplastische Polyamid-Elastomere als „Weich-Kunststoff“ erwähnt. Die Kombination von Polyoxymethylen mit Polyamid-Elastomeren sowie deren adhäsive oder cohäsive Verbindung lässt sich dieser Schrift nicht entnehmen, da weitere Elastomertypen aufgeführt sind, die keine haftende Verbindung mit den aufgezählten „Hart-Kunststoffen“ eingehen.

Im Stand der Technik werden Kombinationen von unterschiedlichsten Hart- und Weichkomponenten beschrieben (vergl. DE 43 04 751 A1, DE 39 39 864 A1, DE 100 17 486 A1, JP 08/323,890, WO 99/30913 A1 und EP 0 818 294 A1. In diesen Dokumenten sind zwar Polyacetal und Polyamid-Elastomer jeweils in der Aufzählung einer Vielzahl von möglichen harten bzw. weichen Komponenten aufgeführt. Bei einer willkürlichen Kombination der jeweils aufgezählten harten und weichen Komponenten wird in der Regel ohne besondere verfahrenstechnische Maßnahmen bzw. in manchen Fällen überhaupt keine haftende Verbindung zwischen Hart- und Weichkomponente erzielt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Verbundkörper aus Polyacetal mit direkt angeformten Funktionselementen aus Polyamid-Elastomeren nach dem Mehrkomponentenspritzguß bereitzustellen, die sich durch hohe Verbundfestigkeiten auszeichnen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in dem Bereitstellen eines Verfahrens, mit dem Verbundkörper aus Polyacetal mit direkt angeformten Funktionselementen aus Polyamid-Elastomeren hergestellt werden können, die hohe Verbundfestigkeiten aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Verbundkörper enthaltend Polyacetal und mindestens ein thermoplastisches Polyamid-Elastomeres gebildet durch ein Polyacetal-Formteil, das teilweise oder vollständig mit dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren beschichtet ist oder an das ein oder mehrere Formteile aus dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren direkt angeformt sind, wobei das Polyacetal und das thermoplastische Polyamid-Elastomere durch Aufspritzen des thermoplastischen Polyamid-Elastomeren auf das Polyacetal-Formteil adhäsiv oder cohäsiv miteinander verbunden sind und die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen dem Polyacetal und dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren mindestens $0,5 \text{ N/mm}^2$ beträgt.

Die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen Polyacetal und thermoplastischem Polyamid-Elastomer, die im erfindungsgemäßen Verbundkörper vorliegt bzw. die durch das Verfahren gemäß der Erfindung erzielt wird, beträgt mindestens $0,5 \text{ N/mm}^2$, vorzugsweise mindestens $1,0 \text{ N/mm}^2$. Dadurch wird eine einwandfreie Handhabung gewährleistet. Für Funktionsteile ist eine höhere Haftung - je nach Beanspruchung - anzustreben.

Als Polyacetal, das bei dem erfindungsgemäßen Verbundkörper Verwendung findet, kann ein beliebiges Polyacetal eingesetzt werden, und zwar aus der Gruppe der bekannten Polyoxymethylene, wie sie beispielsweise in der DE-A 29 47 490 beschrieben sind. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80 Mol %, vorzugsweise mindestens 90 Mol %, Oxymethyleneinheiten ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfaßt dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung.

Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Äthern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Als Comonomere können i) cyclische Äther mit 3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 Ringgliedern, ii) von Trioxan verschiedene cyclische Acetale mit 5 bis 11, vorzugsweise 5, 6, 7 oder 8 Ringgliedern und iii) lineare Polyacetale, jeweils in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Mol-%, eingesetzt werden.

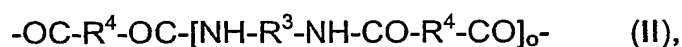
Die eingesetzten Polyacetal-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MFR-Wert 190/2,16) von 0,5 bis 75 g/10 min (ISO 1133). Es können auch modifizierte POM-Typen eingesetzt werden, die zum Beispiel Schlagzähmodifikatoren, Verstärkungsstoffe, wie Glasfasern, oder andere Additive enthalten.

Zu diesen modifizierten POM Typen zählen beispielsweise Blends aus POM mit TPE-U (Thermoplastisches Polyurethan-Elastomer), mit MBS (Methylmethacrylat/Butadien/Styrol-core-shell-Elastomer), mit Methylmethacrylat/Acrylat-core-shell-Elastomer, mit PC (Polycarbonat), mit SAN (Styrol/Acrylnitril-Copolymer) oder mit ASA (Acrylat/Styrol/Acrylnitril Copolymer-Compound).

Als thermoplastische Polyamid-Elastomere (TPE-A) werden Multiblock-copolymere eingesetzt, die aus steifen Polyamidsegmenten und flexiblen langkettigen Polyether- oder Polyestersegmenten aufgebaut sind.

TPE-A sind an sich bekannt. Beispiele dafür sind beschrieben in PERP Report „Thermoplastic Copolyester and Copolyamide Elastomers“ 02/03S9; Nexant Chem Systems, S. 2-3 und 5-7 (Oktober 2003); Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Auflage, 2002, Stichwort: Thermoplastische Elastomere; Elf Atochem S.A., Technical brochure on Pebax grades, Paris – La Défense, 1994; Ube Industries, Technical brochure on Ube Polyamide Elastomer, Tokyo, Sept. 1993 oder Chemische Werke Hüls, Technical brochure on Vestamid grades, Marl, 1990.

Bevorzugte thermoplastische Polyamid-Elastomere sind Copolyamide enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I und II oder der Formeln I und III oder der Formeln I, II und III, welche durch Ester- und/oder Amidbindungen miteinander verknüpft sind



worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Alkylen- oder Cycloalkylenreste darstellen,

worin R^4 und R^5 unabhängig voneinander Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenreste bedeuten,

m und q unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, und

n , o und p unabhängig voneinander ganze Zahlen von mindestens 1 sind.

Die bevorzugten thermoplastischen Copolyamid-Elastomeren bestehen im wesentlichen aus den vorstehend beschriebenen wiederkehrenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Ether- oder Estereinheiten der Formel I und aus den wiederkehrenden Amideinheiten der Formel II und/oder der Formel III.

Die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I sind aliphatische oder cycloaliphatische Polyethereinheiten oder aliphatische oder cycloaliphatische Polyestereinheiten.

Die Polyethereinheiten der Formel I können durch Kondensation oder Polymerisation der entsprechenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Diole oder deren polyetherbildenden Derivate in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten elastomeren Polyether-amide können hydroxyl-terminierte Polyether oder amino-terminierte Polyester eingesetzt werden.

Die Polyestereinheiten der Formel I können durch Kondensation der entsprechenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Diole mit einer Dicarbonsäure oder einem esterbildenden Derivat davon erhalten werden oder durch Polymerisation eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Lactons.

Geeignete Polyether oder Polyester zur Bildung der Struktureinheiten der Formel I weisen ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 100 bis 4.000 auf und zeigen einen Schmelzpunkt (DSC) unterhalb von 55°C.

Bevorzugte der Polyethereinheiten der Formel I leiten sich ab von Poly(alkylenoxid)-glykolen, worin der Alkylenteil zwei bis acht Kohlenstoffatome aufweist, beispielsweise von Poly(ethylenoxid)-glykol, Poly(1,2- und 1,3-propylenoxid)-glykol, Poly(tetramethylenoxid)-glykol, Poly(pentamethylenoxid)-glykol, Poly(octamethylenoxid)-glykol und Poly(1,2-butylenoxid)-glykol; von statistischen oder Block-Copolymeren von Ethylenoxid mit 1,2-Propylenoxid; sowie von Polyformalen erhältlich durch Umsetzung von Formaldehyd mit Glykolen, wie Pentamethylenglykol, oder von Gemischen von Glykolen, wie von Gemischen aus Tetramethylenglykol und Pentamethylenglykol oder anstelle der vorgenannten Glykole von den entsprechenden aminogruppen-terminierten Derivaten.

Weitere bevorzugte wiederkehrende Struktureinheiten der Formel I sind aliphatische Polyester, wie z.B. Polybutylenadipat, Polybutylensuccinat oder Polycaprolacton.

Noch weitere geeignete wiederkehrende Struktureinheiten der Formel I leiten sich von Polybutadien-Glykolen oder von Polyisopren-Glykolen ab, sowie von Copolymeren aus diesen Einheiten und den entsprechenden hydrierten Derivaten dieser Glykole.

Besonders bevorzugt eingesetzte Polyethereinheiten der Formel I leiten sich ab von Poly(tetramethylen-oxid)-glykolen mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 600 bis 2.000 und von mit Ethylenoxid verkapptem Poly(propylenoxid)glykol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1.500 bis 2.800 und enthaltend 15 bis 35 % Ethylenoxid, sowie von den entsprechenden aminogruppen-terminierten Derivaten.

Die kurzkettigen Amideinheiten der Formel II oder III sind Reaktionsprodukte von aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen niedrigen Molekulargewichts mit einer Dicarbonsäure oder einem Gemisch von Dicarbonsäuren oder von aliphatischen oder cycloaliphatischen Lactamen oder den entsprechenden omega-Aminocarbonsäuren niedrigen Molekulargewichts.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der größte Teil, vorzugsweise 100 Mol % der kurzkettigen Amideinheiten von aliphatischen Lactamen mit vier bis zwölf Kohlenstoffatomen oder von den entsprechenden omega-Aminocarbonsäuren, insbesondere von Caprolactam oder von Laurinlactam oder von Aminoundecansäure abgeleitete Reste R^5 auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der größte Teil, vorzugsweise 100 Mol % der kurzkettigen Amideinheiten von aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Weinsäure oder Sebacinsäure, abgeleitete Reste R^4 und von aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen niedriger Molekulargewichte abgeleitete Reste R^3 auf.

Unter aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit niedrigen Molekulargewichten sind (cyclo)aliphatische Diamine mit Molekulargewichten von weniger als 250 zu verstehen.

Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Diamine mit zwei bis fünfzehn Kohlenstoffatomen eingesetzt. Beispiele für bevorzugte Diamine sind Ethylen-, Propylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, 2,2-Dimethyltrimethylen-, Hexamethylen- und Decamethylendiamin, Diaminocyclohexan und deren Gemische.

Unter „(cyclo)aliphatischen Lactamen“ sind im Sinne dieser Erfindung Verbindungen zu verstehen, die mindestens eine miteinander kondensierte Carboxyl- und Aminogruppe aufweisen, welche an unterschiedliche Kohlenstoffatome eines (cyclo)aliphatischen Kohlenwasserstoffes gebunden sind, so dass sich ein Ringsystem ausbildet. Vorzugsweise werden aliphatische Lactame mit vier bis zwölf Kohlenstoffatomen eingesetzt, die Ringsysteme mit fünf bis dreizehn Ringkohlenstoff- und Stickstoffatomen ausbilden. Hauptsächlich handelt es sich dabei um von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen abgeleitete Reste.

Unter „(cyclo)aliphatischen omega-Aminocarbonsäuren“ sind im Sinne dieser Erfindung Verbindungen zu verstehen, die mindestens eine endständige Aminogruppe und mindestens eine endständige Carboxylgruppe aufweisen, welche an unterschiedliche Kohlenstoffatome eines (cyclo)aliphatischen Kohlenwasserstoffes gebunden sind. Vorzugsweise werden aliphatische omega-Aminocarbonsäuren mit vier bis zwölf Kohlenstoffatomen eingesetzt. Hauptsächlich handelt es sich dabei um von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen abgeleitete Reste.

Dicarbonsäuren, die zur Herstellung der beschriebenen Struktureinheiten der Formeln I und II sind aliphatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren, im Falle der Struktureinheiten der Formel II auch aromatische Dicarbonsäuren, von niedrigem Molekulargewicht, das üblicherweise unterhalb von 300 liegt.

Der Begriff „Dicarbonsäuren“ umfasst auch deren polyesterbildenden Derivate, beispielsweise Dicarbonsäurehalogenide, -ester oder -anhydride.

Unter „aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren“ sind im Sinne dieser Erfindung Carbonsäuren zu verstehen, die zwei Carboxylgruppen aufweisen, welche an unterschiedliche Kohlenstoffatome eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffes gebunden sind. Neben ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, werden insbesondere gesättigte Dicarbonsäuren verwendet.

Unter „aromatischen Dicarbonsäuren“ sind im Sinne dieser Erfindung Carbonsäuren zu verstehen, die zwei Carboxylgruppen aufweisen, welche an unterschiedliche Kohlenstoffatome eines Benzolringes gebunden sind, der Teil eines Ringsystems sein kann. Die Carboxylgruppen können auch an Kohlenstoffatome unterschiedlicher Ringe gebunden sein. Mehrere Ringe können aneinander annelliert sein oder durch Brückengruppen, wie direkte C-C-Bindung, -O-, -CH₂- oder -SO₂- miteinander verknüpft sein.

Beispiele für aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren, die zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyamid-Elastomeren eingesetzt werden können sind Sebazinsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Azelainsäure, Diethyldicarbonsäure, 2-Ethylsuberinsäure, 2,2,3,3-Tetramethylbernsteinsäure, Cyclopentandicarbonsäure, Decahydro-1,5-naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Bicyclohexyldicarbonsäure, Decahydro-2,6-naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexan-carbonsäure), 3,4-Furandicarbonsäure und 1,1-Cyclobutandicarbonsäure.

Bevorzugte aliphatische Carbonsäuren sind Sebazinsäure und Adipinsäure.

Beispiele für aromatische Dicarbonsäuren, die zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyamid-Elastomeren eingesetzt werden können sind Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Besonders bevorzugt eingesetzte thermoplastische Polyamid-Elastomere sind Polyetheramid-Elastomere, die aliphatische Polyamidgruppen als steifes Segment und Polytetramethylenoxid und/oder Polypropylenoxid und/oder Polyethylenoxid als flexibles Segment aufweisen.

Ganz besonders bevorzugt eingesetzte Polyamid-Elastomere sind Polyetheramide basierend auf aliphatischen Polyamideinheiten, insbesondere auf Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 6/6, Polyamid 6/10, Polyamid 6/11

und Polyamid 6/12 als steifes Segment, und auf Polytetramethylenoxid als flexibles Segment.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamid-Elastomeren weisen bevorzugt einen Härte-Bereich von etwa Shore A 50 bis etwa Shore D 75 auf. Die Härte ist dabei auch ein Maß für den Anteil der steifen Polyamidsegmente zu den flexiblen Polyol- oder Polyestersegmenten.

Der Schmelzindex der Polyamid-Elastomeren wird abhängig vom Aufschmelzverhalten der steifen Polyamidsegmente bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Er ist auch ein Maß für den Additionsgrad (Molmasse der Gesamtketten).

In dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacetal und/oder Polyamid-Elastomer können übliche Zusatzstoffe enthalten sein, wie Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Entformungsmittel, Gleitmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Pigmente, Ruß, Licht- und Flammenschutzmittel, Antistatika, Weichmacher oder optische Aufheller. Die Zusatzstoffe liegen in üblichen Mengen vor.

Es hat sich herausgestellt, dass modifizierte Polyacetale, insbesondere schlagzähmodifizierte Polyacetale, zu besserer Haftung mit der weicheren TPE-A Komponente führen.

Die Erfindung betrifft daher bevorzugt die oben definierten Verbundkörper, in denen das Polyacetal mindestens einen Modifikator enthält, vorzugsweise mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus thermoplastischem Polyurethan-Elastomer, Methylmethacrylat / Butadien / Styrol-core-shell-Elastomer, Methylmethacrylat / Acrylat-core-shell-Elastomer, Polycarbonat, Styrol / Acrylnitril-Copolymer oder Acrylat / Styrol / Acrylnitril-Copolymer Compound.

Besonders bevorzugt betrifft die Erfindung die oben definierten Verbundkörper, in denen das Polyacetal mit 1 bis 50 Gew. % eines thermoplastischen Polyurethan-Elastomers, mit 1 bis 40 Gew. % eines Methylmethacrylat / Butadien / Styrol-core-

shell-Elastomers oder mit einer Mischung der beiden modifiziert ist, wobei die Summe beider Modifikatoren im Bereich von 1 bis 50 Gew. % liegt.

Die Erfindung betrifft neben einem Verbundkörper aus Polyacetal und mindestens einem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren auch ein Verfahren zu dessen Herstellung, wobei erst ein Formteil aus Polyacetal geformt wird, an das anschließend eine Beschichtung oder mindestens ein Formteil aus dem Polyamid-Elastomeren angespritzt wird wobei das Polyacetal kohäsiv oder adhesiv mit dem Polyamid-Elastomeren verbunden wird.

Der erfindungsgemäße Verbundkörper wird dabei durch ein Polyacetal-Formteil gebildet, das teilweise oder vollständig mit dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren beschichtet wurde oder an das ein oder mehrere Formteile, auch Funktionsteile genannt, aus dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren direkt angeformt wurden. Es kann sich dabei beispielsweise um ein flächiges Polyacetal-Formteil handeln, das auf einer Seite eine Schicht aus thermoplastischem Polyamid-Elastomeren trägt. Beispiele hierfür sind rutschfeste Unterlagen, Griffmulden, Bedien- und Schaltelemente, mit Dichtungen oder Dämpfungselementen versehene Funktionsteile sowie Innen- und Außenverkleidungen von Zweirädern, Kraft-, Luft-, Schienen- und Wasserfahrzeugen, die durch das Polyacetal die erforderliche Formstabilität und durch die Polyamid-Elastomeren-Schicht die gewünschte Reibungseigenschaft, Dichtfunktion, Haptik oder Optik erhalten.

Der Verbundkörper kann aber auch aus einem oder mehreren Polyacetal-Formteilen beliebiger Gestalt bestehen, woran ein oder mehrere Formteile beliebiger Gestalt aus dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren direkt angeformt wurden. Der Ausdruck "direkt angeformt" soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung so verstanden werden, dass die Funktionselemente direkt auf das Formteil aus Polyacetal, mit dem sie einen haftfesten Verbund eingehen sollen in einem Mehrkomponentenspritzgussverfahren aufgespritzt werden.

Durch die Verwendung der thermoplastischen Polyamid-Elastomeren können beispielsweise Dicht- oder Dämpfungselemente aus dem Elastomeren direkt an

Formteile aus Polyacetal angeformt werden, ohne dass weitere Montageschritte erforderlich werden.

Durch den Wegfall der bisher benötigten Verarbeitungsschritte zur Montage von Funktionselementen ist eine erhebliche Kosteneinsparung bei der Produktion der erfindungsgemäßen Verbundkörper zu erzielen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundkörpers erfolgt nach dem allgemein bekannten Mehrkomponentenspritzgussverfahren, wobei zunächst das Polyacetal im Spritzgusswerkzeug geformt, d.h. vorgespitzt wird und anschließend eine Beschichtung oder ein Formteil aus dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren auf das Polyacetal-Formteil gespritzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des zuvor genannten Verbundkörpers, wobei mindestens ein Polyacetal-Formteil und mindestens ein weiteres Formteil aus thermoplastischem Polyamid-Elastomer durch Mehrkomponentenspritzgussverfahren aneinander angeformt werden, indem das Polyamid-Elastomer auf das Polyacetal-Formteil gespritzt wird.

Bei der Fertigung des Formteils liegt die Masstemperatur dabei im üblichen Bereich, d.h. für die oben beschriebenen Polyacetale im Bereich von etwa 180 bis 240°C, vorzugsweise bei 190 bis 230°C. Das Werkzeug selbst wird vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 140°C temperiert. Für die Form-Präzision und Dimensionsstabilität des harten Bauteilkörpers aus dem teilkristallinen Werkstoff Polyacetal ist eine Werkzeugtemperatur im oberen Temperaturbereich vorteilhaft.

Sobald die Kavität im Werkzeug vollständig gefüllt und der Nachdruck nicht weiter wirksam ist (Siegelpunkt), kann das Polyacetal-Formteil fertig ausgekühlt und als erster Teil des Verbundkörpers (Vorspritzling) entformt werden. In einem zweiten, nachgeschalteten separaten Spritzgießschritt wird dann z.B. dieser Vorspritzling in ein anderes Werkzeug mit einer ausgesparten Kavität eingelegt bzw. umgesetzt und das Material mit der geringeren Härte, d.h. das thermoplastische Polyamid-Elastomer, in das Werkzeug eingespritzt und dabei auf das Polyacetal-Formteil

aufgespritzt. Dieses Verfahren ist als Einlege- oder Umsetzverfahren bekannt. Für die nachfolgend erreichbare Haftung ist es besonders vorteilhaft, wenn das vorgespitzte Polyacetal-Formteil auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis knapp unter den Schmelzpunkt vorgewärmt wird. Damit wird ein Anschmelzen der Oberfläche durch das aufgespritzte thermoplastische Polyamid-Elastomer und dessen Eindringen in die Grenzschicht erleichtert.

Das vorgespitzte Polyacetal-Formteil kann aber auch nur teilentformt werden und zusammen mit einem Teil des ursprünglichen Werkzeugs (z.B. der Angußplatte, der Ausstoßerseite oder nur einer Indexplatte) in eine weitere größere Kavität bewegt werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das thermoplastische Polyamid-Elastomer ohne Zwischenöffnen der Maschine und Weitertransport des Vorspritzlings aus Polyacetal in das gleiche Werkzeug einzuspritzen. Dabei sind die für die Polyamid-Elastomer-Komponente vorgesehenen Werkzeughohlräume beim Einspritzen der Polyacetal-Komponente zunächst durch verschiebbare Einsätze oder Kerne verschlossen und werden erst zum Einspritzen der Polyamid-Elastomer Komponente geöffnet (Schiebertchnik). Diese Verfahrensvariante ist auch zum Erzielen einer guten Haftung besonders vorteilhaft, da bereits nach kurzer Kühlzeit die Schmelze des Polyester-Elastomeren auf einen noch heißen Vorspritzling trifft.

Gegebenenfalls können im Mehrkomponentenspritzgussverfahren weitere Formteile aus Polyacetal und dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren gleichzeitig oder in aufeinander folgenden Schritten aufgespritzt werden.

Beim Aufspritzen des thermoplastischen Polyamid-Elastomeren ist es für eine gute Haftung vorteilhaft, die Einstellungen für die Masstemperatur möglichst hoch zu wählen. Im allgemeinen liegt die Masstemperatur des thermoplastischen Polyamid-Elastomeren im Bereich von 200 bis 320°C und wird nach oben durch seine Zersetzung begrenzt. Die Werte für die Einspritzgeschwindigkeit sowie für den Einspritz- und Nachdruck sind maschinen- und formteilabhängig und sind den jeweiligen Gegebenheiten anzupassen.

Nach allen Verfahrensvarianten, mit oder ohne Entformung des Vorspritzlings wird das Werkzeug im zweiten Schritt auf eine Temperatur im Bereich von vorzugsweise 20°C bis 140°C temperiert. Je nach Konstruktion der Teile kann es sinnvoll sein, die Werkzeugtemperatur etwas abzusenken, um somit die Entformbarkeit und die Zykluszeiten zu optimieren. Nachdem Auskühlen der Teile wird der Verbundkörper entformt. Hierbei ist es bei der Werkzeug-konstruktion wichtig, die Auswerfer an geeigneter Stelle anzubringen, um eine Belastung der Werkstoff-Verbundnaht zu minimieren. Auch eine ausreichende Entlüftung der Kavität im Nahtbereich ist bei der Werkzeugkonstruktion vorzusehen, um eine Behinderung der Verbindung zwischen den beiden Komponenten durch eingeschlossene Luft möglichst gering zu halten. Einen ähnlichen Einfluss übt auch die Art der Werkzeugwandrauigkeit aus. Für die Ausbildung einer guten Haftung ist eine glatte Oberfläche an der Stelle der Verbundnaht vorteilhaft, da dann weniger Luft in der Oberfläche eingeschlossen wird.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren weisen die Komponenten unterschiedliche Härte auf. Verwendung finden die erfindungsgemäßen Verbundkörper als Verbindungselemente in Form von Fittings, Kupplungen, Rollen, Lager, als Funktionsteile mit integrierten Dicht- und/oder Dämpfungseigenschaften sowie als rutschfeste und grifffreundliche Elemente. Hierzu zählen insbesondere Gehäuse im Automobilbau wie Türschlossgehäuse, Fensterhebergehäuse oder Schiebedachdichtelemente, ferner Befestigungselemente mit integrierter Abdichtung wie Clipse mit Dichtringen oder -scheiben, Zierleisten mit integrierter Dichtlippe, Abdichtungselemente zum Ausgleich von Dehnungsfugen, Befestigungselemente mit guten Dämpfungseigenschaften, z.B. Clipse mit schwingungs- und geräuschkämpfenden Kernen, Getriebeteile wie Zahnräder mit Dämpfungselementen, Zahnradgetriebe mit integrierten flexiblen Kupplungen, rutschfeste und grifffreundliche Elemente wie Schalthebel oder -knöpfe oder Griffflächen an Elektrogeräten oder Schreibstiften sowie Kettenglieder mit elastischer Oberfläche.

Die Haftfestigkeit zwischen der harten Polyacetal-Komponente und der weichen, thermoplastischen Polyamid-Elastomer-Komponente kann mittels eines in der WO-A-99/16,605 beschriebenen Messverfahrens ermittelt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiele 1-12

Für die Spritzgießversuche wurde eine Dreikomponenten-Spritzgußmaschine mit einer Schließkraft von 2000 kN verwendet (Typ FM 175/200, Hersteller Klöckner Ferromatik, Malterdingen, BRD). Von den vorhandenen drei Schnecken wurde ein Aggregat mit einem Durchmesser von 45 mm eingesetzt. In einer halbseitig verschlossenen Kavität wurden zunächst abgewandelte ISO Zugstäbe mit einer Schulter aus Material 1 vorgespitzt. Bei den verwendeten Polyacetaltypen betrug die Massetemperatur 200°C und die Werkzeugtemperatur 80°C.

Die so gewonnenen halben Zugstäbe aus Polyacetal wurden in einem Umluftofen bei einer Temperatur T_{einleg} von 155 °C vorgewärmt und innerhalb von etwa 20 sec warm in die vollständig offene Zugstabform eingelegt. In einem zweiten Spritzgießvorgang wurde Material 2 bei unterschiedlichen Massetemperaturen T_m und Werkzeugtemperaturen T_w mit unterschiedlichen Einspritzgeschwindigkeiten v_e in die Zugstabform gespritzt. Es wurden unterschiedliche Nachdrücke p_a und Nachdruckzeiten t_{pa} verwendet.

Die so erhaltenen, aus zwei Komponenten zusammengesetzten Zugstäbe wurden im Zugversuch nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min geprüft. Aus dem Ergebnis des Zugversuches wurde die Zugfestigkeit bis zum Bruch der Stäbe an der Verbundnaht (Verbundfestigkeit) und die dazugehörige Bruchdehnung bestimmt. Für jeden Versuch wurden 10 Zugstäbe geprüft. Die für die 10 Prüfkörper erhaltenen Werte wurden gemittelt.

Die Einzelheiten der Versuchsdurchführung und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Bsp. Nr.	Material 1 ¹⁾⁻³⁾	Material 2 ⁴⁾	T _m (°C)	T _w (°C)	p _a (bar)	tpa (sec)	v _e (mm/sec)	Verbund- festigkeit (N/mm ²)	Bruch- dehnung (%)
1	S 9064	Pebax S 2533 SN01	240	60	50	40	100	2,3	11,6
2	S 9064	Pebax S 2533 SN01	250	60	50	40	100	2,5	13,5
3	C 9021	Pebax S 2533 SN01 ⁵⁾	250	60	50	40	100	0,9	2,6
4	S 9244	Pebax S 2533 SN01 ⁵⁾	250	60	50	40	100	1,7	7,0
5 ⁵⁾	S 9064	Pebax S 2533 SN01	250	60	50	40	100	1,5	4,6
6 ⁶⁾	S 9064	Pebax S 2533 SN01	250	60	50	40	100	1,7	6,1
7	S 9064	Pebax S 2533 SN01	250	80	50	40	100	2,3	14,6
8	S 9064	Pebax S 2533 SN01	260	80	50	40	100	2,0	12,4
9	S 9064	Pebax S 2533 SN01	260	60	50	40	100	2,1	10,8
10	S 9064	Pebax S 2533 SN01	270	60	50	40	100	1,7	8,1

11	S 9064	Pebax S 2533 SN01	280	60	50	40	100	1,3	5,8
12	S 9064	Pebax S 2533 SN01	290	60	50	40	100	Keine Haftung	Keine Haftung

¹⁾ Hostaform® C 9021: Polyoxymethylencopolymerisat aus Trioxan und etwa 2 Gew. % Ethylenoxid, Schmelzindex MFR 190/2,16 (ISO 1133): 9 g/10 min, keine Modifizierung (Ticona GmbH)

²⁾ Hostaform® S 9064: Polyoxymethylencopolymerisat aus Trioxan und etwa 2 Gew. % Ethylenoxid, Schmelzindex MFR 190/2,16 (ISO 1133): 9 g/10 min, Modifizierung: 20 Gew.% thermoplastisches Polyurethan (Ticona GmbH)

³⁾ Hostaform® C 9244: Polyoxymethylencopolymerisat aus Trioxan und etwa 2 Gew. % Ethylenoxid, Schmelzindex MFR 190/2,16 (ISO 1133): 9 g/10 min, Modifizierung: 25 Gew. % MBS core-shell-Modifikator aus etwa 80 Gew.% elastischem Polybutadien-Kern und etwa 20 Gew.% MMA / Styrol Schale mit einer Partikelgröße von etwa 100 nm (Ticona GmbH)

⁴⁾ Pebax® S 2533 SN01: Polyetheramid-Elastomer (Atochem)

⁵⁾ T_{einleg} = Raumtemperatur

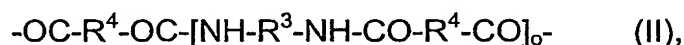
⁶⁾ T_{einleg} = 100°C

Patentansprüche

1. Verbundkörper enthaltend Polyacetal und mindestens ein thermoplastisches Polyamid-Elastomeres gebildet durch ein Polyacetal-Formteil, das teilweise oder vollständig mit dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren beschichtet ist oder an das ein oder mehrere Formteile aus dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren direkt angeformt sind, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetal und das thermoplastische Polyamid-Elastomere adhäsiv oder cohäsiv miteinander durch Spritzen des thermoplastischen Polyamid-Elastomeren auf das Polyacetal-Formteil verbunden sind und dass die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen dem Polyacetal und dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren mindestens $0,5 \text{ N/mm}^2$ beträgt.
2. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen dem Polyacetal und dem thermoplastischen Polyamid-Elastomeren mindestens $1,0 \text{ N/mm}^2$ beträgt.
3. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyacetal ein Polyoxymethylen-Copolymer verwendet wird.
4. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Polyacetal-Formteil und/oder das Polyamid-Elastomer-Formteil Zusatzstoffe aufweist, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Stabilisatoren, Nukleierungsmitteln, Schlagzähmodifikatoren, Entformungsmitteln, Gleitmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Pigmenten, Ruß, Licht- und Flammenschutzmitteln, Antistatika, Weichmachern oder optischen Aufhellern.
5. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Polyacetal mindestens einen Modifikator enthält.
6. Verbundkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Modifikator eine Verbindung ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus thermoplastischem Polyurethan-Elastomer, Methylmethacrylat / Butadien / Styrol-

core-shell-Elastomer, Methylmethacrylat / Acrylat-core-shell-Elastomer, Polycarbonat, Styrol / Acrylnitril-Copolymer oder Acrylat / Styrol / Acrylnitril-Copolymer Compound.

7. Verbundkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetalformteil mit 1 bis 50 Gew. % eines thermoplastischen Polyurethan-Elastomers, mit 1 bis 40 Gew. % eines Methylmethacrylat / Butadien / Styrol-core-shell-Elastomers oder mit einer Mischung der beiden modifiziert ist, wobei die Summe beider Modifikatoren im Bereich von 1 bis 50 Gew. % liegt.
8. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyamid-Elastomer eine Härte im Bereich von Shore A 50 bis Shore D 75 aufweist.
9. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyamid-Elastomer ein Copolyamid ist enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I und II oder der Formeln I und III oder der Formeln I, II und III, welche durch Ester- und/oder Amidbindungen miteinander verknüpft sind



worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Alkylen- oder Cycloalkylenreste darstellen,

worin R^4 und R^5 unabhängig voneinander Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenreste bedeuten,

m und q unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, und

n, o und p unabhängig voneinander ganze Zahlen von mindestens 1 sind.

10. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastisches Polyamid-Elastomer ein thermoplastisches Polyetheramid-Elastomer verwendet wird.
11. Verbundkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyetheramid-Elastomer aliphatische Polyamidgruppen als steifes Segment und Polytetramethylenoxid und/oder Polypropylenoxid und/oder Polyethylenoxid als flexibles Segment aufweist.
12. Verbundkörper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Polyamidgruppen ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 6/6, Polyamid 6/10, Polyamid 6/11 und Polyamid 6/12.
13. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetal-Formteil ganz oder teilweise mit thermoplastischem Polyamid-Elastomer beschichtet ist.
14. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass an das Polyacetal-Formteil mindestens ein weiteres Formteil aus thermoplastischem Polyamid-Elastomer angeformt ist.
15. Verfahren zur Herstellung des Verbundkörpers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polyacetal-Formteil und mindestens ein weiteres Formteil aus thermoplastischem Polyamid-Elastomer durch Mehrkomponentenspritzguss-verfahren aneinander angeformt werden, wobei das Polyamid-Elastomer auf das Polyacetal-Formteil aufgespritzt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyacetal-Formkörper vor dem Anspritzen des thermoplastischen Polyamid-Elastomeren auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis knapp unter seinen Schmelzpunkt vorgewärmt wird, das thermoplastische Polyamid-Elastomer beim Anspritzen an den Polyacetal-Formkörper eine Massetemperatur von 200 bis 320°C aufweist

und das Werkzeug auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 140°C temperiert ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyacetal-Formkörper vor dem Anspritzen des thermoplastischen Polyamid-Elastomeren auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 160°C vorgewärmt wird, das thermoplastische Polyamid-Elastomer beim Anspritzen an den Polyacetal-Formkörper eine Massetemperatur von 220 bis 280°C aufweist und das Werkzeug auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 80°C temperiert ist.
18. Verwendung des Verbundkörpers nach Anspruch 1 als Verbindungs-element, als Funktionsteil mit integrierten Dicht- und/oder Dämpfungs-eigenschaften sowie als rutschfestes und grifffreundliches Element.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B32B27/28 B29C45/16
 //B29K59:00, B29K77:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B32B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, RAPRA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ERGEBNISSE UND LEISTUNGEN 1999, 'Online! 2000, pages 1-26, XP002321884 STUTTGART Retrieved from the Internet: URL:www.uni-stuttgart.de/hsg-imat/hsg99.pd f> 'retrieved on 2005!	1-4, 8-12,15, 18
Y	page 18, middle column, last paragraph - page 19, middle column, last paragraph; figure 4	5-7,13, 14,16,17
Y	WO 00/20204 A (TICONA GMBH; ZIEGLER, URSULA; KURZ, KLAUS; REIL, FRANK; SCHMIDT, FRITZ) 13 April 2000 (2000-04-13) page 6, paragraphs 2,3; claims 1-9 ----- -/-	5-7,13, 14,16,17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search:

21 March 2005

Date of mailing of the international search report

05/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014563

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	"NEUE HART-WEICH-VERBUNDE AUS POM UND TPU ZWEIKOMPONENTEN-SPRITZGIESSEN" KUNSTSTOFFE, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, no. 11, November 2003 (2003-11), pages 80-84, XP001156982 ISSN: 0023-5563 page 81; table 1	5-7, 13
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2003 220667 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP), 5 August 2003 (2003-08-05) abstract	5, 16, 17
A	DE 38 32 295 A1 (ASAHI KASEI KOGYO K.K., OSAKA, JP) 30 March 1989 (1989-03-30) claim 1	5
A	GB 2 221 685 A (* KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 14 February 1990 (1990-02-14) claims 1, 3, 4	5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 04, 30 April 1997 (1997-04-30) & JP 08 323890 A (TORAY IND INC), 10 December 1996 (1996-12-10) abstract	1
A	US 5 002 625 A (NARITOMI ET AL) 26 March 1991 (1991-03-26) column 1, line 21; claim 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014563

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0020204	A	13-04-2000	DE 19845235 A1 AT 217258 T DE 59901422 D1 DK 1128955 T3 WO 0020204 A1 EP 1216821 A1 EP 1128955 A1 ES 2177330 T3 JP 2002526287 T PL 346935 A1 PT 1128955 T RU 2217318 C2	11-05-2000 15-05-2002 13-06-2002 19-08-2002 13-04-2000 26-06-2002 05-09-2001 01-12-2002 20-08-2002 11-03-2002 31-10-2002 27-11-2003
JP 2003220667	A	05-08-2003	NONE	
DE 3832295	A1	30-03-1989	JP 1224117 A JP 1830371 C JP 1223128 A JP 1081845 A JP 2086176 C JP 8003026 B JP 1146947 A JP 1168734 A DE 3844733 C2 FR 2620717 A1 GB 2210048 A ,B US 5043399 A JP 2078523 A	07-09-1989 15-03-1994 06-09-1989 28-03-1989 23-08-1996 17-01-1996 08-06-1989 04-07-1989 03-03-1994 24-03-1989 01-06-1989 27-08-1991 19-03-1990
GB 2221685	A	14-02-1990	KR 9205338 B1	02-07-1992
JP 08323890	A	10-12-1996	NONE	
US 5002625	A	26-03-1991	JP 1139240 A JP 2525628 B2 JP 1139241 A JP 2631671 B2	31-05-1989 21-08-1996 31-05-1989 16-07-1997

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014563

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/28 B29C45/16
//B29K59:00, B29K77:00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B32B C08J

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, RAPRA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ERGEBNISSE UND LEISTUNGEN 1999, 'Online! 2000, Seiten 1-26, XP002321884 STUTTGART Gefunden im Internet: URL:www.uni-stuttgart.de/hsg-imat/hsg99.pdf f> 'gefunden am 2005!	1-4, 8-12,15, 18
Y	Seite 18, mittlere Spalte, letzter Absatz - Seite 19, mittlere Spalte, letzter Absatz; Abbildung 4	5-7,13, 14,16,17
Y	WO 00/20204 A (TICONA GMBH; ZIEGLER, URSULA; KURZ, KLAUS; REIL, FRANK; SCHMIDT, FRITZ) 13. April 2000 (2000-04-13) Seite 6, Absätze 2,3; Ansprüche 1-9 ----- -/-	5-7,13, 14,16,17

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. März 2005

Absenddatum des internationalen Researchenberichts

05/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Researchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Nieuwenhuize, 0

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014563

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	"NEUE HART-WEICH-VERBUNDE AUS POM UND TPU ZWEIKOMPONENTEN-SPRITZGIESSEN" KUNSTSTOFFE, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, Nr. 11, November 2003 (2003-11), Seiten 80-84, XP001156982 ISSN: 0023-5563 Seite 81; Tabelle 1	5-7,13
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2003 220667 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP), 5. August 2003 (2003-08-05) Zusammenfassung	5, 16,17
A	DE 38 32 295 A1 (ASAHI KASEI KOGYO K.K., OSAKA, JP) 30. März 1989 (1989-03-30) Anspruch 1	5
A	GB 2 221 685 A (* KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 14. Februar 1990 (1990-02-14) Ansprüche 1,3,4	5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 04, 30. April 1997 (1997-04-30) & JP 08 323890 A (TORAY IND INC), 10. Dezember 1996 (1996-12-10) Zusammenfassung	1
A	US 5 002 625 A (NARITOMI ET AL) 26. März 1991 (1991-03-26) Spalte 1, Zeile 21; Anspruch 1	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP2004/014563

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0020204 A	13-04-2000	DE 19845235 A1 AT 217258 T DE 59901422 D1 DK 1128955 T3 WO 0020204 A1 EP 1216821 A1 EP 1128955 A1 ES 2177330 T3 JP 2002526287 T PL 346935 A1 PT 1128955 T RU 2217318 C2	11-05-2000 15-05-2002 13-06-2002 19-08-2002 13-04-2000 26-06-2002 05-09-2001 01-12-2002 20-08-2002 11-03-2002 31-10-2002 27-11-2003
JP 2003220667 A	05-08-2003	KEINE	
DE 3832295 A1	30-03-1989	JP 1224117 A JP 1830371 C JP 1223128 A JP 1081845 A JP 2086176 C JP 8003026 B JP 1146947 A JP 1168734 A DE 3844733 C2 FR 2620717 A1 GB 2210048 A ,B US 5043399 A JP 2078523 A	07-09-1989 15-03-1994 06-09-1989 28-03-1989 23-08-1996 17-01-1996 08-06-1989 04-07-1989 03-03-1994 24-03-1989 01-06-1989 27-08-1991 19-03-1990
GB 2221685 A	14-02-1990	KR 9205338 B1	02-07-1992
JP 08323890 A	10-12-1996	KEINE	
US 5002625 A	26-03-1991	JP 1139240 A JP 2525628 B2 JP 1139241 A JP 2631671 B2	31-05-1989 21-08-1996 31-05-1989 16-07-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)